

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152424

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 C 3/10		C 0 9 C 3/10	
C 0 8 J 3/20		C 0 8 J 3/20	C
	3/24		Z
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	A
	11/00		
		11/00	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-322879

(22) 出願日 平成9年(1997)11月25日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 鷹尾 長幸

茨城県竜ヶ崎市長ケ丘3-8-19

(72) 発明者 関 俊大

茨城県鹿島郡神栖町知手2972-8

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性顔料分散体の製造方法及び水性着色液

(57) 【要約】

【課題】 酸析、再分散等の工程がなく、短い工程で製造でき、しかもエネルギーや労力が削減できる、水性インキ、水性記録液、水性塗料などの水性着色液に好適な水性顔料分散体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂 (a 1) 中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂 (A 1)、顔料 (B) 及び架橋剤 (C)、又は、自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂 (a 2) 中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂 (A 2) 及び顔料 (B) を、水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体を得た後、水溶性樹脂を架橋反応させることにより顔料 (B) の周囲に水溶性樹脂の架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法であって、かつ、上記水溶性樹脂 (A 1)、(A 2) が、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出する量の塩基で酸性基を中和してなる水溶性樹脂である水性顔料分散体の製造方法、及びこの水性顔料分散体を含有してなる水性着色液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂 (a 1) 中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂 (A 1)、顔料 (B) 及び架橋剤 (C) を水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体 (I) を得た後、水溶性樹脂 (A 1) 中の架橋性官能基と架橋剤 (C) とを架橋反応させることにより顔料 (B) の周囲に水溶性樹脂

(A 1) の架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法、又は、自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂 (a 2) 中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂 (A 2) 及び顔料 (B) を水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体 (II) を得た後、水溶性樹脂 (A 2) を自己架橋反応させることにより顔料 (B) の周囲に水溶性樹脂 (A 2) の自己架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法であって、かつ、上記水溶性樹脂 (A 1)、(A 2) が、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出する量の塩基で酸性基を中和してなる水溶性樹脂であることを特徴とする水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 2】 不揮発分濃度が 20 重量%以下の水性分散体 (I) 又は (II) を架橋させることにより、顔料

(B) の周囲に水溶性樹脂 (A 1) の架橋物又は水溶性樹脂 (A 2) の自己架橋物を析出させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 疎水性樹脂 (a 1) 又は疎水性樹脂 (a 2) が、カルボキシル基を有するアクリル系樹脂である請求項 1 又 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 疎水性樹脂 (a 1) 又は疎水性樹脂 (a 2) が、酸価 30~250 KOHmg/樹脂固形分 1g の樹脂である請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 疎水性樹脂 (a 1) が架橋性官能基及び酸性基としてカルボキシル基を有する樹脂であり、架橋剤 (C) がアミノ基を有する化合物又はエポキシ基を 2 個以上有する化合物である請求項 1~4 のいずれか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 6】 疎水性樹脂 (a 2) が、カルボキシル基とエポキシ基とを有する樹脂である請求項 1~4 のいずれか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 7】 疎水性樹脂 (a 1) 又は疎水性樹脂 (a 2) の中和に使用する塩基が、三級アミンである請求項 1~6 のいずれか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1~7 のいずれか 1 つに記載の製造方法で得られた水性顔料分散体を含有してなることを特徴とする水性着色液。

【請求項 9】 水性インキ、水性記録液又は水性塗料である請求項 8 記載の水性記録液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性塗料、水性インキ、捺染剤、カラーフィルター、水性記録液、の如き

水性着色液に有用な水性顔料分散体の製造方法、その水性顔料分散体を使用した水性着色液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】公害防止や労働衛生の面から、塗料、印刷インキの如き着色剤を使用する業界では水性化指向が強い。また、情報の記録に用いられるボールペン、サインペン等の文具やインキジェットに代表されるプリンターやプロッター等の記録液は、毒性や衛生の面から水性化が進んでいる。

【0003】これらの用途の要求性能、例えば塗料、インキ、記録液等を作成した場合の顔料の微分散体や長期の貯蔵安定性、塗膜にした場合の耐水性、耐久性や堅牢性、記録液のインクジェットのノズル先での乾燥に対する再分散性等を、満足できる水性顔料分散体の製造方法として、特開平 9-104834 号公報が開示されている。この製造方法は、カルボキシル基と架橋剤と反応しうる官能基及び/又は自己架橋しうる官能基とを併有する樹脂と、顔料とを混練して微細に分散された水性分散体とし、次いで、酸性化合物でもって PH を中性または酸性にして樹脂を疎水性化することによって顔料に強く固着せしめ(酸析)、次いで、再度塩基性化合物でもってカルボキシル基を中和して水に再分散し、さらに、任意の時期に樹脂を架橋してなる斬新な水性顔料分散体の製造方法である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記水性顔料分散体の製造方法としては、水性分散体を製造した後、酸析、再分散という工程を通して製造されている。そのため、製造工程が通常の水性顔料分散体に比べ長く、必要以上にエネルギーや手間がかかるという問題点を生じている。

## 【0005】

【発明を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、まず、架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂、又は、自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂を、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出する量の塩基で酸性基を中和して水溶性樹脂とし、この水溶性樹脂と顔料と、必要により架橋剤とを水性媒体中に溶解・分散させて、水溶性樹脂が溶解し、顔料が分散した水性分散体を得た後、顔料の分散を維持しつつ水溶性樹脂を架橋反応させて顔料の周囲に水溶性樹脂の架橋物を析出させることにより、酸析、再分散という工程がなくとも、顔料の表面に水溶性樹脂の架橋物が固着し、容易に水性顔料分散体が製造できること、架橋に際しては不揮発分濃度が 20 重量%以下の水性分散体が好ましいこと、疎水性樹脂としてはカルボキシル基を有するアクリル系樹脂、例えば酸価 30~250 KOHmg/樹脂固形分 1g の樹脂が好ましいこと、このようにして得られた水性顔料分散体は、水性インキ、水性記録

液、水性塗料などの水性着色液に用いると好ましいこと等を見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、

1. 架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂 (a 1) 中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂 (A 1)、顔料 (B) 及び架橋剤 (C) を水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体 (I) を得た後、水溶性樹脂 (A 1) 中の架橋性官能基と架橋剤 (C) とを架橋反応させることにより顔料 (B) の周囲に水溶性樹脂 (A 1) の架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法、  
又は、自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂 (a 2) 中の酸性基を塩基で中和してなる水溶性樹脂 (A 2) 及び顔料 (B) を水性媒体中に溶解・分散させて水性分散体 (II) を得た後、水溶性樹脂 (A 2) を自己架橋反応させることにより顔料 (B) の周囲に水溶性樹脂 (A 2) の自己架橋物を析出させる水性顔料分散体の製造方法であって、かつ、上記水溶性樹脂 (A 1)、(A 2) が、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出する量の塩基で酸性基を中和してなる水溶性樹脂であることを特徴とする水性顔料分散体の製造方法、

【0007】2. 不揮発分濃度が 20 重量%以下の水性分散体 (I) 又は (II) を架橋させることにより、顔料 (B) の周囲に水溶性樹脂 (A 1) の架橋物又は水溶性樹脂 (A 2) の自己架橋物を析出させる上記 1 記載の製造方法、

【0008】3. 疎水性樹脂 (a 1) 又は疎水性樹脂 (a 2) が、カルボキシル基を有するアクリル系樹脂である上記 1 又 2 記載の製造方法、

【0009】4. 疎水性樹脂 (a 1) 又は疎水性樹脂 (a 2) が、酸価 30 ~ 250 KOHmg / 樹脂固形分 1g の樹脂である上記 1、2 又は 3 記載の製造方法、

【0010】5. 疎水性樹脂 (a 1) が架橋性官能基及び酸性基としてカルボキシル基を有する樹脂であり、架橋剤 (C) がアミノ基を有する化合物又はエポキシ基を 2 個以上有する化合物である上記 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の製造方法、

【0011】6. 疎水性樹脂 (a 2) が、カルボキシル基とエポキシ基とを有する樹脂である上記 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の製造方法、

【0012】7. 疎水性樹脂 (a 1) 又は疎水性樹脂 (a 2) の中和に使用する塩基が、三級アミンである上記 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の製造方法、

【0013】8. 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の製造方法で得られた水性顔料分散体を含有してなることを特徴とする水性着色液、及び、

【0014】9. 水性インキ、水性記録液又は水性塗料である請求項 8 記載の水性記録液、を提供するものである。

【0015】なお、本発明における酸価は、樹脂固形分

1g を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 量で表わす。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法のうち水性分散体 (I) を用いる方法は、基本的には次の製造工程からなる。

【0017】架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂 (a 1) 中の酸性基の一部又は全てを塩基で中和することにより水溶性化させた水溶性樹脂 (A 1) と、顔料 (B) とを、水性媒体中に、水溶性樹脂 (A 1) を溶解させると共に、顔料 (B) を分散させ、さらに架橋剤 (C) を顔料分散前あるいは顔料分散後に添加して、水性分散体 (I) を製造する。この場合、架橋剤 (C) は水性媒体中への溶解であっても良いし、分散であっても良い。次いで、顔料 (B) の水性媒体中での分散を維持しつつ、水性分散体 (I) にエネルギーを加えることにより、水溶性樹脂 (A 1) 中の架橋性官能基と架橋剤 (C) とを架橋させながら顔料表面に水溶性樹脂 (A 1) の架橋物を析出させる。析出した架橋物は顔料表面に固着する。

【0018】また、本発明の製造方法のうち水性分散体 (II) を用いる方法は、基本的には次の製造工程からなる。

【0019】自己架橋性官能基と酸性基とを有する疎水性樹脂 (a 2) 中の酸性基の一部又は全てを塩基で中和することにより水溶性化させた水溶性樹脂 (A 2) と、顔料 (B) とを、水性媒体中に、水溶性樹脂 (A 2) を溶解させると共に、顔料 (B) を分散させて、水性分散体 (II) を製造する。次いで、顔料 (B) の水性媒体中での分散を維持しつつ、水性分散体 (II) にエネルギーを加えることにより、水溶性樹脂 (A 2) 中の自己架橋性官能基を自己架橋させながら顔料表面に水溶性樹脂 (A 2) の架橋物を析出させる。析出した架橋物は顔料表面に固着する。

【0020】上記の架橋反応による水溶性樹脂 (A 1)、(A 2) の析出は、樹脂の分子量の増大や、架橋反応による樹脂中の極性基の減少等により、樹脂の水に対する溶解度が減少することで起こる。さらに、顔料表面で樹脂の架橋反応が進み、網目構造が形成され、種々の塗料やインキに対して貯蔵安定性や耐水性が増してくる。

【0021】疎水性樹脂 (a 1)、(a 2) 中の酸性基を中和して樹脂を水溶化させる際に使用する塩基の量としては、中和された樹脂が架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に溶解していた樹脂の析出が起こる量である。具体的には、水性分散体 (I) 又は (II) から顔料 (B) を除いた系で、疎水性樹脂 (a 1) 又は (a 2) の塩基による中和率を変化させた後、架橋させ、架橋物が析出する最大の中和率を求める。この最大の中和率の前後の塩基の量が、塩基の必

要量である。この場合、顔料が系に存在しないため、析出した中和率より大きい中和率（架橋しても水溶化している状態）でも、架橋物の顔料への吸着による水に対する溶解度の減少が起こるために、架橋物の析出が十分起こる。

【0022】上記架橋物の析出が起こらない条件では、顔料表面での樹脂の網目化が起きず貯蔵安定性が悪くなる。また、樹脂の水溶化をさせない条件で架橋させた場合、不溶化した樹脂の架橋による顔料の凝集を起こしたり、顔料表面での樹脂の網目化が起きず、貯蔵安定性が悪くなる。

【0023】架橋により水溶性樹脂を析出させるのに必要な中和率は、疎水性樹脂（a1）、（a2）の酸価によって異なり、一般に低酸価樹脂では高中和率とすることが、また高酸価樹脂では低中和率とすることが必要であり、これらを架橋反応させることにより架橋物の析出が可能となる。ここにおいて、低酸価樹脂は比較的耐水性が良好であるが、架橋によりさらに耐水性が向上する。また、高酸価樹脂は、架橋反応後、少量の塩基を添加することにより、顔料表面の親水性化を図ることができる。これらにより、耐水性の要求される塗料用途から、顔料表面の親水性化による再分散性を要求される記録液等の広い範囲の用途に使用できる水性顔料分散体の製造が可能となる。

【0024】本発明の製造方法において使用する疎水性樹脂（a1）、（a2）としては、酸性基と、架橋性官能基又は自己架橋性官能基とを有し、かつ酸性基の一部又は全てを塩基で中和することにより水溶化するものであるならば、どのような樹脂であっても差し支えない。例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ロジン変性樹脂などが挙げられる。これらの中でも、酸性基の導入の容易さ、あるいは、架橋性官能基又は自己架橋性官能基の導入の容易さの面から、ビニル系樹脂、なかでもアクリル系樹脂が好ましい。

【0025】本発明の製造方法において使用するビニル系樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル重合体、（メタ）アクリル酸エステル-スチレン共重合体、スチレン-（無水）マレイン酸共重合体、含フッ素アクリル系共重合体などが挙げられる。また、ポリエステル樹脂としては、例えば、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、適度な水溶性を付与するための酸性基を含有すること、ならびに、樹脂の架橋による析出を起こさせるために、架橋性官能基あるいは自己架橋性官能基を有することが必須である。

【0026】酸性基は、塩基化合物により中和される基で、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられるが、これらの中では、カルボキシル基が特に好ましい。

【0027】架橋性官能基は、架橋剤と反応して架橋結合を形成しうる官能基であり、自己架橋性官能基は、架橋剤なしに架橋結合を形成しうる官能基（以下、「自己架橋性官能基（1）」と略す）、及び架橋剤なしに架橋結合を形成しうる2種以上の官能基の組み合わせ（以下、「自己架橋性官能基（2）」と略す）のことである。

【0028】架橋性官能基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、第3級アミノ基、ブロック化イソシアネート基、エポキシ基、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基などが挙げられる。これらの中で、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基が反応性が高く、樹脂に導入し易いことから好ましい。

【0029】次に、架橋性官能基と架橋剤との組み合わせの代表的なものの例を以下に掲げる。

①架橋性官能基がカルボキシル基の場合、架橋剤としては、アミノ樹脂、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、1分子中に1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基（シクロカーボネート基とも称する。）を2個以上有する化合物等が挙げられる。

【0030】②架橋性官能基が水酸基の場合、架橋剤としては、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0031】③架橋性官能基が第3級アミノ基の場合、架橋剤としては、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、1分子中に1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

【0032】④架橋性官能基がブロック化イソシアネート基の場合、架橋剤としては、1分子中に水酸基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

【0033】⑤架橋性官能基がエポキシ基または1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基の場合、架橋剤としては、1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物、ポリアミン化合物、ポリメルカプト化合物等が挙げられる。

【0034】自己架橋性官能基（1）としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基、加水分解性アルコキシシラン基などが挙げられる。自己架橋性を補強する目的をもって、ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する化合物および加水分解性アルコキシシラン基を2個以上有する化合物を各々一部併用することもできる。

【0035】加水分解性アルコキシシラン基としては、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン等が挙げられる。

【0036】また、自己架橋性官能基（2）は、1分子中に反応しうる2種以上の官能基を併有するもので、かかる官能基の組み合わせとしては、例えば、①カルボキシル基とエポキシ基、②カルボキシル基と1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基、③水酸基とブロック

化イソシアネート基、④水酸基とN-アルコキシメチルアミド基、⑤水酸基と加水分解性アルコキシシラン基、⑥アミノ基とエポキシ基などの組み合わせが挙げられる。これらの中で、①カルボキシル基とエポキシ基の組み合わせが、反応性と樹脂に導入し易いことから特に好ましい。

【0037】次に、架橋性官能基や自己架橋性官能基を樹脂に導入する具体的な方法について述べる。

【0038】酸性基と架橋性官能基がカルボキシル基であるビニル系樹脂は、例えば、カルボキシル基を有するビニル系モノマーを含有する重合性モノマー組成物を共重合する方法によって容易に製造することができる。カルボキシル基を有するビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸；マレイン酸モノブチルなどのマレイン酸モノアルキル類；イタコン酸モノブチルの如きイタコン酸モノアルキル類などが挙げられる。

【0039】重合性モノマー組成物中に含まれるカルボキシル基を有するビニル系モノマー以外の重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンの如き芳香族ビニルモノマー類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ブトキシメチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸エステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリルの如き重合性ニトリル類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンの如きフッ素原子を有するビニルモノマー類；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾールの如き第3級アミノ基含有モノマー類；2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレートの如き紫外線吸収性または酸化防止性を有するモノマー類；N-ビニルピロリドン、グリシジル(メタ)ア

クリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテル、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドの如きN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド類などの官能基含有モノマー類；2-ホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、4-ホスホオキシブチル(メタ)アクリレートの如き磷酸基含有モノマー類；分子末端に重合性不飽和基を1個有するマクロモノマー類などが挙げられる。

【0040】上記重合性モノマー組成物の重合方法は、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合など公知の各種重合方法が利用できるが、溶液重合が簡便なので好ましい。重合開始剤としては、公知の過酸化物質やアゾ系化合物が使用できる。

【0041】また、カルボキシル基を有するビニル系樹脂は、例えば、水酸基を有するビニル系樹脂に、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などの無水酸を付加反応させる方法によっても製造することができる。

【0042】水酸基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、水酸基を有するビニル系モノマーを併用することにより容易に製造することができる。水酸基を有するビニル系モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、「ブラクセル FM-2」や「ブラクセル FA-2」(ダイセル化学工業株式会社製)に代表されるラクトン化合物を付加した(メタ)アクリルモノマー類、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノマー類、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノマー類、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0043】第3級アミノ基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、第3級アミノ基を有するビニル系モノマーを併用することにより容易に製造することができる。第3級アミノ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0044】ブロック化イソシアネート基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、ブロック化イソシアネート基を有する重合性モノマーを併用することにより容易に製造することができる。

【0045】ブロック化イソシアネート基を有する重合性

モノマーは、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に得ることができる。あるいは、上述した水酸基とカルボキシル基を有するビニル系樹脂に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによっても容易に製造することができる。

【0046】イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物は、例えば、ジイソシアネート化合物と公知のブロック剤とをモル比で約 1 : 1 の割合で付加反応させることによって容易に得ることができる。

【0047】エポキシ基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、エポキシ基を有する重合性モノマーを併用することにより容易に製造することができる。エポキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ基を有する（メタ）アクリレートモノマーなどが挙げられる。

【0048】1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有する重合性モノマーを併用することにより容易に製造することができる。1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル（メタ）アクリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0049】自己架橋剤官能基（1）としてラジカル重合性不飽和基を有し、さらに酸性基としてカルボキシル基を有するビニル系樹脂は、例えば、①エポキシ基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂に、第 1 級又は第 2 級のアミノ基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマーを付加反応せしめる方法、②水酸基とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマー類、あるいは、無水マレイン酸などのラジカル重合性不飽和基を有する無水酸を付加反応せしめる方法、③カルボキシル基を有するビニル系樹脂に、エポキシ基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマーを付加反応せしめる方法、などによって容易に製造することができる。

【0050】また、自己架橋性官能基（1）として加水分解性アルコキシシラン基を有し、さらに酸性基としてカルボキシル基を有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニ

ルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン等の加水分解性アルコキシシラン基を有する重合性モノマーを併用すること等により容易に製造することができる。

【0051】自己架橋性官能基（2）とカルボキシル基とを有するビニル系樹脂は、例えば、上述したカルボキシル基を有するビニル系樹脂を製造する際に、①エポキシ基を有する重合性モノマーを併用する、② 1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有する重合性モノマーを併用する、③水酸基を有する重合性モノマーとブロック化イソシアネート基を有する重合性モノマーとを併用する、④水酸基を有する重合性モノマーと N-アルコキシメチルアミド基を有する重合性モノマーとを併用することによって容易に製造することができる。

【0052】酸性基と架橋性官能基とがカルボキシル基であるポリエステル樹脂は、例えば、カルボキシル基含有化合物と水酸基含有化合物とを、カルボキシル基が残存するように、溶融法、溶剤法などの公知の方法によって脱水縮合反応を行うことにより製造することができる。

【0053】ポリエステル樹脂は、一塩基酸、多塩基酸の如きカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオールの如き水酸基を有する化合物とを適宜選択して脱水縮合させて得られるもの等が挙げられ、さらに、油脂類または脂肪酸類を使用したものがアルキッド樹脂となる。

【0054】本発明の製造方法で使用するポリエステル樹脂が有するカルボキシル基は、主に、ポリエステル樹脂を構成する二塩基酸以上の多塩基酸に由来する未反応のカルボキシル基である。

【0055】多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、（無水）コハク酸、セバシン酸、ダイマー酸、（無水）マレイン酸、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸などが挙げられる。

【0056】多塩基酸以外に使用可能なカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、テレフタル酸ジメチルの如き酸の低級アルキルエステル類；安息香酸、p-ターシャリブチル安息香酸、ロジン、水添ロジンの如き一塩基酸類；脂肪酸および油脂類；分子末端に 1 個又は 2 個のカルボキシル基を有するマクロモノマー類；5-ソジウムスルフォイソフタル酸およびそのジメチルエステル類などが挙げられる。

【0057】水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ジェチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4



ーブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 5-ペンタンジオール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの如きポリオール類；「カージュラ E-10」（シェル化学工業株式会社製の合成脂肪酸のグリシジルエステル）などのモノグリシジル化合物類、分子片末端に水酸基を2個有するマクロモノマー類などが挙げられる。

【0058】また、ポリエステル樹脂を合成する際に、ひまし油、12-ヒドロキシステアリン酸などの水酸基含有脂肪酸または油脂類；ジメチロールプロピオン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラク톤の如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物なども使用できる。

【0059】さらに、二塩基酸の一部をジイソシアネート化合物に代えることもできる。

【0060】また、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、水酸基を有するポリエステル樹脂に、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などの無水酸を付加反応せしめる方法によっても製造することができる。

【0061】水酸基とカルボキシル基とを有するポリエステル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂の脱水縮合反応において、公知の方法に従って、水酸基とカルボキシル基とが残存するように反応させることによって容易に製造することができる。

【0062】第3級アミノ基とカルボキシル基とを有するポリエステル樹脂は、例えば、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン等の第3級アミノ基と水酸基とを有する化合物を、ポリエステル樹脂を製造する際のアルコール成分として使用することによって容易に製造することができる。

【0063】自己架橋性官能基(1)としてラジカル重合性不飽和基を、酸性基としてカルボキシル基を有するポリエステル樹脂は、例えば、①水酸基とカルボキシル基とを有するポリエステル樹脂に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマー類、あるいは、無水マレイン酸などのラジカル重合性不飽和基を有する無水酸を付加反応せしめる方法、②カルボキシル基を有するポリエステル樹脂に、エポキシ基を有する重合性モノマー類を付加反応せしめる方法、③酸成分として

無水マレイン酸などのラジカル重合性不飽和基含有モノマーを使用してポリエステル樹脂を合成する方法、等によって容易に製造することができる。

【0064】本発明の製造方法で使用するカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、例えば、カルボキシル基を導入する成分としてのジメチロールプロピオン酸の如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物を含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分とを反応させることによって、容易に製造することができる。

【0065】ポリオール成分としては、ポリエステル樹脂の製造方法において掲げたジオール成分のほか、必要に応じて、3官能以上のポリオール化合物を使用することもできる。

【0066】ポリイソシアネート成分としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添メタキシリレンジイソシアネート、粗製4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如きジイソシアネート化合物のほか、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如きポリイソシアネート化合物も使用できる。

【0067】ポリウレタン樹脂の製造は、常法に従えばよい。例えば、イソシアネート基と反応しない不活性な有機溶剤溶液中で、室温又は40~100℃程度の温度で付加反応を行うのが好ましい。その際、ジブチル錫ジラウレート等の公知の触媒を使用しても良い。

【0068】ポリウレタン樹脂を製造する際の反応系には、ジアミン、ポリアミン、N-メチルジエタノールアミンの如きN-アルキルジアルカノールアミン；ジヒドラジド化合物などの公知の鎖伸長剤も使用できる。

【0069】水酸基とカルボキシル基とを有するポリウレタン樹脂は、例えば、ポリウレタン樹脂を製造する際に、イソシアネート基よりも水酸基が多くなる割合で反応させることにより容易に製造することができる。あるいは、カルボキシル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネート樹脂に、1分子中に水酸基を2個以上有する化合物を付加反応させることによっても容易に製造することができる。

【0070】第3級アミノ基とカルボキシル基とを有するポリウレタン樹脂は、例えば、ポリオール成分の一部としてN-メチルジエタノールアミンなどのN-アルキルジアルカノールアミンを使用することにより容易に製造することができる。

【0071】ブロック化イソシアネート基とカルボキシル基とを有するポリウレタン樹脂は、例えば、カルボキ



シル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネート樹脂に、公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に製造することができる。

【0072】エポキシ基とカルボキシル基とを有するポリウレタン樹脂は、例えば、カルボキシル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネート樹脂に、水酸基とエポキシ基とを有する化合物を付加反応させることによって容易に製造することができる。

【0073】水酸基とエポキシ基とを有する化合物としては、例えば、グリシドール、グリセリンジグリシルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシルエーテル、ビスフェノールAのジグリシルエーテル等が挙げられる。

【0074】自己架橋性官能基(1)としてラジカル重合性不飽和基を、酸性基としてカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、例えば、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネート樹脂に、前述した如き水酸基を有する重合性モノマー類、及びグリセロールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどの水酸基とラジカル重合性不飽和基とを有する化合物を付加反応せしめる方法等によって容易に製造することができる。

【0075】自己架橋性官能基(1)として加水分解性アルコキシシラン基を、酸性基としてカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、例えば、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネート樹脂に、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランの如きイソシアネート基と反応しうる活性水素を有するシランカップリング剤を付加反応させる方法等により容易に製造することができる。

【0076】酸性基と架橋性官能基又は自己架橋性官能基とを有する疎水性樹脂(a1)、(a2)中の酸性基の量は、酸価が30~300KOHmg/gの範囲となる量が好ましく、50~250KOHmg/gの範囲となる量がより好ましい。酸価が300KOHmg/gを越えると、親水性が高くなり過ぎるため、架橋したとしてもその樹脂は水に対して水溶化する傾向にあり、また、酸価が30KOHmg/gよりも低いと、水溶化しにくくなる傾向があるので、使用に際しては注意を要する。

【0077】本発明で使用する疎水性樹脂(a1)、(a2)が、ビニル系樹脂又はポリウレタン樹脂である場合、数平均分子量が3,000~20,000の範囲にあるものが好ましい。数平均分子量が3,000よりも低いと、被覆剤に使用した時、被塗物が脆くなる傾向にあり、また、数平均分子量が、20,000よりも高いと、微細な顔料分散体を得にくくなる傾向があるの

で、使用に際しては注意を要する。

【0078】本発明で使用する疎水性樹脂(a1)、(a2)が、ポリエステル樹脂である場合、分子量は、ポリエステル樹脂が分岐型であることがほとんどなので、線状のビニル系樹脂などの場合とは異なり、数平均分子量が小さくとも重量平均分子量は大きいので、被膜としての充分なる強靱性を有する。従って、ポリエステル樹脂の数平均分子量は、1,000~20,000の範囲にあるものが好ましく、重量平均分子量は、5,000~100,000の範囲にあるものが好ましい。

【0079】本発明で使用する顔料(B)は、無機顔料や体質顔料も使用できるが、カーボンブラックや有機顔料が特に好ましい。

【0080】有機顔料の代表的なものとしては、例えば、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾメチン系顔料又はアゾ系顔料などが挙げられる。

【0081】また、カーボンブラックとしては、中性、酸性、塩基性カーボン等が挙げられる。

【0082】本発明で使用する顔料(B)は、粉末であっても固形化されたものであってもよいし、あるいは、水性スラリーやプレスケーキといった水に分散した状態の顔料も使用できる。

【0083】本発明で使用する塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの如き無機塩基、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリンの如き有機アミンなどが挙げられる。さらに、好ましい塩基としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン等の3級アミンである。

【0084】次に、本発明における製造工程の一例を順次述べる。

【0085】まず、疎水性樹脂(a1)、(a2)が、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出するようになる塩基量を把握する。具体的には、水性分散体(I)、(II)から顔料(B)を除いた系、例えば、疎水性樹脂(a1)と架橋剤(C)と塩基と水、さらに必要により水溶性有機溶剤とからなる系、あるいは疎水性樹脂(a2)と塩基と水と、さらに必要により水溶性有機溶剤とからなる系において、塩基の量を変えて酸性基の中和率を変化させたものを準備し、それぞれ架橋させて、架橋による架橋物の析出の状

態を観察し、架橋前の段階では水性媒体中に溶解するが、架橋後には水性媒体中に析出するようになる塩基量を把握する。通常、架橋物が析出した最大の塩基量が採用される。

【0086】次いで、通常の場合、上記条件の塩基の量により中和されて水溶化された水溶性樹脂(A1)、(A2)の水溶液中に、顔料(B)を分散させる。この場合に、架橋剤(C)は、顔料の分散前あるいは分散後に添加する。その時期は、顔料(B)の表面に架橋剤(C)が存在する確立が高いことから分散前がより好ましい。

【0087】さらに、顔料(B)分散時に少量の水溶性有機溶剤を添加しておく、泡立ちが少なく、顔料(B)に対する樹脂の濡れ性が良くなるので好ましい。

【0088】顔料(B)を分散させるには、まず、粉末あるいは固形の顔料を、水溶性樹脂(A1)又は(A2)の水溶液と共に、ボールミルやサンドグラインダー、コロイドミル、ダイノミル等のビーズミルなどの公知の分散機を使用して微細に分散させる。

【0089】上記で使用する水溶性有機溶剤は、特に限定はないが、水溶性樹脂(A1)、(A2)に対する溶解性が良く、該水溶性樹脂の合成上も問題がないもの、蒸気圧が水より高く脱溶剤を行い易いものが好ましい。そのような水溶性有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0090】上記以外に顔料(B)の分散を補助する目的でもって、顔料分散剤や湿潤剤を使用用途の性能を低下させない範囲で併用することもできる。

【0091】顔料(B)を分散させる際、あるいは、分散させた後に、顔料(B)以外の物質、例えば、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、被覆剤バインダーの硬化触媒、防錆剤、香料、薬剤などを添加することもできる。

【0092】水溶性樹脂(A1)、(A2)と顔料(B)との割合は、顔料(B)100重量部に対して、該水溶性樹脂の固形分で5~300重量部の範囲が好ましく、10~200重量部の範囲が特に好ましい。樹脂固形分の割合が5重量部よりも少ない場合、顔料を充分微細に分散しにくくなる傾向にあり、また、300重量部よりも多い場合、分散体中の顔料の割合が少なくなり、水性塗料やインキ、記録液等に使用するとき、配合設計上の余裕がなくなる傾向があるので、使用に際しては注意を要する。

【0093】また、水溶性有機溶剤は、顔料100重量部に対して200重量部以下が好ましく、5~100重量部の範囲がより好ましい。

【0094】本発明における水溶性樹脂(A1)、(A2)の架橋は、水、さらに必要により水溶性有機溶剤等

からなる水性媒体中への該水溶性樹脂の溶解と顔料

(B)の分散を行い、水性分散体(I)、(II)とした後、常圧下あるいは加圧下での加熱やエネルギー線の照射等により行う。この場合、触媒や重合開始剤の存在下で架橋させても良い。架橋を行う場合の水性分散体(I)、(II)中の不揮発分濃度は、水性分散液中の不揮発分濃度が高い場合、分散された顔料間の距離が短く架橋により顔料同士を凝集させることがあるため、予め水等を加えることにより調製し、20重量%以下の範囲としておくが好ましく、2~10重量%の範囲がより好ましい。

【0095】カルボキシル基とエポキシ基による自己架橋、水酸基とN-アルコキシメチルアミド基による自己架橋、加水分解性アルコキシシラン基による自己架橋は、例えば、常圧下あるいは加圧下で50~150℃での加熱による架橋が挙げられる。この際、触媒を使用することも推奨できる。

【0096】ラジカル重合性不飽和基による自己架橋の場合は、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウムなどの水溶性の重合開始剤を添加して、さらには、重合をレドックス系にして、50~90℃程度の温度で架橋することができる。

【0097】一方、架橋剤(C)を使用しての架橋は、常圧下50~100℃での加熱による架橋が好ましいが、場合により、加圧下100~150℃程度で架橋することもできる。この際に触媒を使用することも推奨できる。

【0098】かかる架橋剤としては、水溶性若しくは水分散性のものが好ましく、例えば、アミノ樹脂、分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

【0099】アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などが代表的なもので、ホルムアルデヒドでメチロール化した後、メタノールやブタノールでエーテル化されたものが挙げられる。

【0100】エポキシ基を2個以上有する化合物としては、エポキシ樹脂と称する各種のポリグリシジルエーテル類、ポリグリシジルエステル類、及びグリシジルメタアクリレートなどのエポキシ基を有する重合性モノマーを共重合したビニル系樹脂等が挙げられる。

【0101】水溶性樹脂(A1)、(A2)と架橋剤(C)との配合割合は、固形分重量比でもって、概ね、30:70~95:5の範囲が好ましく、40:60~90:10の範囲が特に好ましい。

【0102】さらに、上記で得られた水性顔料分散体は、その使用用途により、蒸留によって有機溶剤を回収し不揮発分濃度を高めるため濃縮してもかまわない。

【0103】また、得られた水性顔料分散体は、顔料の体積平均粒子径が500nm以下のものが好ましく、10~500nmの範囲がより好ましい。体積平均粒子径が500nmよりも大きいと、被塗物の光沢や、発色

性、着色力の良いものが得られなくなる傾向にあり、筆記具等の記録液においてはノズルでの詰まりが生じることがある。また、10 nmよりも小さくすることは非常に困難で現実的ではない。

【0104】本発明の製造方法で得られる水性顔料分散体を用いた水性着色液としては、例えば、自動車、塗装鋼板、建材、缶等の水性塗料、繊維を染色する捺染剤、グラビアインキ、フレキソインキ等の水性インキ、水性ボールペン、万年筆、水性サインペン、水性マーカー等の筆記具用インキ、バブルジェット方式、サーマルジェット方式、ピエゾ方式等のオンデマンドタイプのインクジェットプリンター用の水性記録液、液晶テレビ、ラップトップ型のパソコン等に使用されるカラーフィルタ用の分散液等が挙げられるが、これらの用途に限定されるものではない。

【0105】上記水性着色液は、本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体、塗膜形成性樹脂、その硬化剤、各種助剤、有機溶剤、水、塩基性物質、各種顔料等がその用途に応じて便宜選択混合して、調製される。

【0106】本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体の水性着色液中での含有割合は、顔料換算で50重量%以下が好ましく、0.1~40重量%の範囲が特に好ましい。顔料の割合が50重量%を越えると、水性着色液中の粘度が高くなり、被塗物を着色することができなくなる傾向にある。

【0107】水性着色液に混合される上記水性顔料分散体中の顔料は、その平均一次粒子径が500 nm以下にあるものが好ましく、200 nm~5 nmの範囲にあるものが特に好ましい。

【0108】塗膜形成性樹脂としては、例えば、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、フィッシュグリュウなどの天然タンパク質やアルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、芳香族アミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、アクリル、ポリエステル、アルキド、ウレタン、アミド樹脂、メラミン樹脂、エーテル樹脂、フッ素樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の合成高分子、感光性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂等の一般的なものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、これらは水性着色液の用途によって、選択され使用される。

【0109】これらの塗膜形成性樹脂の水性着色液中の割合は、0~50重量%の範囲が好ましい。用途によって、水性顔料分散体に使用されている樹脂が塗膜にするための樹脂として作用したり、塗膜化用の樹脂を必要としない用途、例えば記録液等の用途があり、水性着色液中に必ずしも塗膜形成性樹脂を必要とはしない。

【0110】塗膜形成性樹脂の硬化剤としては、例え

ば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂、トリメチロールフェノール、その縮合物等のフェノール樹脂、テトラメチレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、それらの変性イソシアネートやブロックダイイソシアネート等のポリイソシアネート、脂肪族アミン、芳香族アミン、N-メチルピペラジン、トリエタノールアミン、モルホリン、ジアルキルアミノエタノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類、ポリカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリット等の酸無水物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノール系エポキシ樹脂、グリシジルメタクリレート共重合体、カルボン酸のグリシジルエステル樹脂、脂環式エポキシ等のエポキシ化合物、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート(THDIC)等のアルコール類、ペルオキシドによるラジカル硬化あるいはUV硬化や電子線硬化に用いる不飽和基含有化合物としてのポリビニル化合物、ポリアリル化合物、グリコールやポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸の反応物等のビニル化合物等が挙げられる。

【0111】硬化剤は、用途や適性により適宜選択され使用されるが、使用されないこともある。硬化剤の使用割合は、塗膜形成性樹脂100重量%に対して、0~50重量%の範囲が好ましく、0~40重量%の範囲が特に好ましい。

【0112】有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；N-メチル-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコール

類とエーテル類が好ましい。

【0113】有機溶剤の水性着色液中の含有割合は、50重量%以下が好ましく、0～30重量%の範囲が特に好ましい。特に、水性着色液の性能が劣ることがなければ、環境問題から全く含まないものが好ましいのは言うまでもない。

【0114】必要に応じて使用される助剤としては、分散湿潤剤、皮張り防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防かび剤、pH調製剤、粘度調製剤、キレート剤、界面活性剤等の各種助材や安定剤が挙げられるが、これらに限定されない。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機化合物；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチル-2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-(アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、アンモニア、ピペリジン、モルフォリン等の有機アミン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0115】これらの水性着色液に本発明の製造方法で得た水性顔料分散体を分散させる分散機としては、ディスパーのような簡単な公知の分散機で十分であるが、これらに限定されるものではない。

【0116】水性着色液を製造する方法としては、上記水性顔料分散体、塗膜形成性樹脂、その効果剤、各種助剤、有機溶剤、水、各種顔料顔料組成物等を添加攪拌混合するだけで製造できるが、高粘度の樹脂や有機溶剤を添加する場合は、水性顔料分散体を攪拌し、その中に、上記樹脂や効果剤、有機溶剤、各種助剤を順次添加する

方法がより好ましい。

【0117】また、本発明の製造方法によって得られる水性顔料分散体を含有する水性着色液は、その用途に合わせて製造することができる。さらに、水性着色液に要求される貯蔵安定性、溶剤安定性や筆記具等のペン先でのノズルの詰まりを防止する親水性等の性能や、耐水性、耐候性、透明性や鮮明性等の諸適性に優れた塗膜の性能を提供できる。

【0118】

【実施例】以下に、合成例、比較例、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の例中において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、『重量部』及び『重量%』をそれぞれ表わす。

【0119】また、本発明における分子量は、GPC(ゲルパーミッションクロマトグラフィー)により測定したものであり、体積平均粒子径は、「UPA-150」(日揮装社製のレーザードップラー式粒度分布計)により測定したものである。

【0120】(合成例1) [カルボキシル基と水酸基と

を有するビニル系樹脂の合成]

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却管を備えた3リットルの四つ口フラスコに、イソプロピルアルコール1,000部を仕込んで75℃まで昇温した後、n-ブチルメタクリレート630部、n-ブチルアクリレート50部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート150部、アクリル酸170部およびターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製の「パーブチル オー」)80部からなる混合液を2時間をかけて滴下し、同温度にて15時間反応させた。反応終了後に、イソプロピルアルコールを加えて、不揮発分が50%になるように調整して、樹脂固形分での酸価が128KOHmg/樹脂固形分1gで、数平均分子量が6,900の樹脂溶液(1)を得た。

【0121】(合成例2) [カルボキシル基と水酸基とを有するビニル系樹脂の合成]

有機溶剤をメチルエチルケトン1000部に、またモノマー及び重合開始剤の混合液をn-ブチルメタクリレート405.2部、n-ブチルアクリレート45.6部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート150部、スチレン200部、メタクリル酸199.3部及びターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート80部からなる混合液に変更した以外は合成例1と同様にして、樹脂固形分での酸価が127KOHmg/樹脂固形分1gで、数平均分子量が9,000の樹脂溶液(2)を得た。

【0122】(合成例3) [カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル系樹脂(架橋剤用)の合成]

滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却管を備えた3リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン1,000部を仕込んで75℃まで昇温した後、n-ブチルメタクリレート83部、n-ブチルアクリレート385部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート150部、グリシジルメタクリレート75部、メタクリル酸107部、スチレン200部及びターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート80部からなる混合液を4時間かけて滴下し、同温度にて6時間反応させた。反応終了後に、メチルエチルケトンを加えて、不揮発分が50%になるように調整して、樹脂固形分での酸価が69KOHmg/樹脂固形分1gで、数平均分子量が13,000の樹脂溶液(3)を得た。

【0123】(合成例4) [カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル系樹脂の合成]

モノマー及び重合開始剤の混合液をn-ブチルメタクリレート335部、n-ブチルアクリレート358部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート150部、グリシジルメタクリレート50部、メタクリル酸107部及びターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート80部からなる混合液に変更した以外は合成例3と同様にして、樹脂固形分での酸価が67KOHmg/樹脂固

形分 1 g で、数平均分子量が 1 0 , 4 0 0 の樹脂溶液 ( 4 ) を得た。

【 0 1 2 4 】 ( 合成例 5 ) [ カルボキシル基とエポキシ基とを有するビニル系樹脂の合成 ]

モノマー及び重合開始剤の混合液を  $n$ -ブチルメタクリレート 3 3 5 部、 $n$ -ブチルアクリレート 3 1 2 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1 5 0 部、グリシジルメタクリレート 5 0 部、メタクリル酸 1 5 3 部及びタ\*

\*-シャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 8 0 部からなる混合液に変更した以外は合成例 1 と同様にして、樹脂固形分での酸価が 9 8 K O H m g / 樹脂固形分 1 g で、数平均分子量が 9 , 9 0 0 の樹脂溶液 ( 5 ) を得た。

【 0 1 2 5 】

【 表 1 】

表 1 ( 合成例で得た樹脂の物性 )

合成例	酸価	分子量	不揮発分
1	1 2 8	6 9 0 0	5 0 %
2	1 2 7	9 0 0 0	5 0 %
3	6 9	1 3 0 0 0	5 0 %
4	6 7	1 0 4 0 0	5 0 %
5	9 8	9 9 0 0	5 0 %

【 0 1 2 6 】 < 実施例 1 > 樹脂溶液 ( 1 ) と架橋剤としてニカラック M X - 0 3 5 ( 水溶性メラミン ; 三和ケミカル工業社製のメチルエーテル化メラミン ) を用いた場合

【 0 1 2 7 】 ① 中和率の決定 ( 塩基として水酸化ナトリウムを用いた )

樹脂溶液 ( 1 ) : ニカラック M X - 0 3 5 の固形分の重量比が 8 : 2 の場合

※樹脂溶液 ( 1 ) 1 6 部 ( 固形分で 8 部 ) と、ニカラック M X - 0 3 5 2 部と、下記表 2 に示した部数の 2 0 % 水酸化ナトリウム水溶液とを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 2 0 0 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、1 4 0 ° C で 4 時間架橋反応させて、架橋物の析出状態を観察した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

【 表 2 】

※30  
表 2

2 0 % N a O H ( 部 )	中和率 ( % )	架橋前溶解性	架橋後溶解性
2 . 6	7 0	溶解	溶解
2 . 2	6 0	溶解	析出
1 . 8	5 0	析出	析出
1 . 5	4 0	析出	析出

上記の結果から中和率は 6 0 % 前後に最適値があることが判明した。このため中和率を 6 0 % とした。

【 0 1 2 9 】 ② 水性顔料分散体の製造

樹脂溶液 ( 1 ) 1 6 部 ( 固形分で 8 部 ) 、ニカラック M X - 0 3 5 2 部、2 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 2 . 2 部及びイオン交換水 5 9 . 8 部を混合し、中和率 6 0 % の樹脂水溶液を調製した。この樹脂水溶液中に「ファストゲン・ブルー・ ( Fastogen Blue ) T G R 」 ( 大日本インキ化学工業株式会社製のシアニンブルー顔料 ) 2 0 部を加え、顔料スラリーを調製した。

【 0 1 3 0 】 この顔料スラリーをダイノミル K D L 型を用いて顔料の体積平均粒子径が 2 0 0 n m 以下まで分散させて水性分散体 ( 顔料スラリー分散液 ) を得た。分散条件は、ベッセル容量 ; 0 . 6 L 、0 . 5 m m φ のジルコニアビーズを充填率 8 0 % で使用し、周速 ; 1 4 m / s 、分散液温度 ; 4 0 ° C 以下、分散物のベッセル内の滞留時間 ; 分散物 5 0 0 g / h r である。分散後の体積平均粒子径は 1 4 8 n m であった。

【 0 1 3 1 】 分散後、水性分散液の不揮発分濃度が 7 . 5 % になるようイオン交換水を加えた。その分散液をオ

オートクレープに仕込み、温度 1 4 0℃、圧力 4 k g / c m<sup>2</sup> の条件で架橋を行った。

【0 1 3 2】架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 2 0 % に調製し、p H 8 . 5、体積平均粒子径 1 4 6 n m の水性顔料分散体を得た。

【0 1 3 3】この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、下記比較例 1 の酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。

【0 1 3 4】＜比較例 1＞実施例 1 と同様に水性分散体（顔料スラリー分散体）を得た後、1 % 塩酸水溶液を用いて p H 4 に調整し酸析した。さらに、濾過を行い、イオン交換水で洗浄してウェット顔料を得た。このウェット顔料に、2 0 % 水酸化ナトリウムを添加してディスパーで再分散させながら p H を 9 ～ 1 0 へ調整し、さらに、イオン交換水で不揮発分濃度を 1 5 % に調整した。その後、オートクレープに仕込み、温度 1 4 0℃、圧力 4 k g / c m<sup>2</sup> の条件で架橋を行い、水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体の p H は 9 . 2、体積平均粒子径は 1 5 5 n m であった。

【0 1 3 5】この水性顔料分散体を製造する上で、実施例 1 に比べ、架橋後、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに分散した物を酸析して凝集させるため再分散という\*

表 3

トリエチルアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
1 . 4 4	8 0	溶解	溶解
1 . 2 6	7 0	溶解	析出
1 . 0 8	6 0	析出	析出
0 . 9 0	5 0	析出	析出

上記の結果から中和率は 7 0 % 前後に最適値があることが判明した。このため中和率を 7 0 % とした。

【0 1 4 0】②水性顔料分散体の製造

樹脂溶液 (2) 1 4 部 (固形分で 7 部)、樹脂溶液

(3) 6 部、トリエチルアミン 1 . 2 6 部及びイオン交換水 5 8 . 7 4 部を混合し、中和率 7 0 % の樹脂水溶液を調製した。この樹脂水溶液中にカーボンブラック # 9 6 0 (三菱化学社製のカーボンブラック顔料) 2 0 部を加え、顔料スラリーを調製した。

【0 1 4 1】この顔料スラリーをダイノミル K D L 型を用いて顔料の体積平均粒子径が 2 0 0 n m 以下まで分散させて水性分散体 (顔料スラリー分散液) を得た。分散条件は、ベッセル容量 ; 0 . 6 L、0 . 5 m m φ のジルコニアビーズを充填率 8 0 % で使用し、周速 ; 1 4 m / s、分散液温度 ; 2 5℃以下、分散物のベッセル内の滞留時間 ; 分散物 5 0 0 g / h r である。分散後の体積

\*工程を必要とするため非常に手間及びエネルギーを必要とした。

【0 1 3 6】＜比較例 2＞樹脂水溶液の樹脂中和率を 4 0 % に調製した以外は、実施例 1 と同様に、水性顔料分散体を製造した。架橋前の体積平均粒子径は、1 9 0 n m でダイノミルでの分散性が悪かった (分散物のベッセル内の滞留時間 ; 分散物 2 5 0 g / h r)。得られた水性顔料分散体の p H は 7 . 6、体積平均粒子径は 5 2 0 n m で、凝集を起こしており、水性顔料分散体としての使用はできなかった。

【0 1 3 7】＜実施例 2＞樹脂溶液 (2) と、架橋剤として樹脂溶液 (3) を用いた場合

【0 1 3 8】①架橋条件である中和率の測定

樹脂溶液 (2) : 樹脂溶液 (3) の樹脂固形分重量比が 7 : 3 の場合 (トータル酸価 1 0 0、中和塩基は、トリエチルアミン) 樹脂溶液 (2) 1 4 部 (固形分で 7 部) と、樹脂溶液 (3) 6 部と、下記表 3 に示した部数のトリエチルアミンとを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 2 0 0 部とした後、オートクレープ中に仕込み、1 2 0℃で 2 時間架橋反応させて、架橋物の析出状態を観察した。結果を表 3 に示す。

【0 1 3 9】

【表 3】

平均粒子径は 1 0 7 n m であった。

【0 1 4 2】分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度が 7 . 5 % になるようイオン交換水を加えた。その分散液をオートクレープに仕込み、温度 1 2 0℃、圧力 2 k g / c m<sup>2</sup> で 4 時間架橋を行った。

【0 1 4 3】架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 2 0 % に調製し、p H 8 . 0、体積平均粒子径 9 8 n m の水性顔料分散体を得た。

【0 1 4 4】この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、下記比較例 3 の酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。また、廃液処理の問題もなくなった。

【0 1 4 5】＜比較例 3＞実施例 2 と同様に水性分散体 (顔料スラリー分散体) を得た後、1 % 塩酸水溶液を用いて p H 4 に調整し酸析した。さらに、濾過を行い、イ

オン交換水で洗浄してウェット顔料を得た。このウェット顔料に、トリエチルアミンを添加してディスパーで再分散させながら pH を 9 ～ 10 へ調整し、さらに、イオン交換水で不揮発分濃度を 15 % に調整した。その後、オートクレーブに仕込み、温度 140℃、圧力 4 kg/cm<sup>2</sup> の条件で架橋を行い、水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体の pH は 8.3、体積平均粒子径は 103 nm であった。

【0146】この水性顔料分散体を製造する上で、実施例 2 に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに分散した物を酸析して凝集させるため再分散という工程を必要とするため非常に手間及びエネルギーを必要とした。また、濾過液中に有機アミン塩が含まれるため排水の処

表 4

トリエタノールアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
1.86	100	溶解	溶解
1.67	90	溶解	析出
1.48	80	析出	析出

上記の結果から中和率は 90 % 前後に最適値があることが判明した。このため中和率を 90 % とした。

#### 【0149】②水性顔料分散体の製造

樹脂溶液 (4) 20 部 (固形分で 10 部)、トリエタノールアミン 1.67 部及びイオン交換水 58.33 部を混合し、中和率 90 % の樹脂水溶液を調製した。この樹脂水溶液中に「ファストゲン・スーパー・マゼンタ (Fastogen SuperMagenta) RTS」(大日本インキ化学工業株式会社製のキナクリドン顔料) 20 部を加え、顔料スラリーを調製した。

【0150】この顔料スラリーをダイノミル KDL 型を用いて体積平均粒子径が 200 nm 以下まで分散させて水性分散体 (顔料スラリー分散液) を得た。分散条件は、ベッセル容量; 0.6 L、0.5 mmφ のジルコニアビーズを充填率 80 % で使用し、周速; 14 m/s、分散液温度; 30℃以下、分散物のベッセル内の滞留時間; 分散物 250 g/hr である。架橋前の体積平均粒子径は 165 nm であった。

【0151】分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度が 7.5 % になるようイオン交換水を加えた。その分散液をオートクレーブに仕込み、温度 120℃、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup> で 4 時間架橋を行った。

【0152】架橋後、蒸留して不揮発分濃度を 20 % に調製し、pH 8.1、体積平均粒子径 161 nm の水性

\*理も必要とした。

【0147】<実施例 3>自己架橋性官能基と酸性基を有する樹脂 (4) の場合

①架橋条件である中和率の測定 (中和塩基は、トリエタノールアミン)

樹脂溶液 (4) 20 部 (固形分で 10 部) と、下記表 4 に示した部数のトリエタノールアミンとを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 200 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120℃で 4 時間架橋反応させて、樹脂の析出状態を観察した。結果を表 4 に示す。

【0148】

【表 4】

顔料分散体を得た。

【0153】この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。また、廃液処理の問題もなくなった。

【0154】<比較例 4>樹脂水溶液の樹脂中和率を 60 % に調製した以外は、実施例 3 と同様にして、水性顔料分散体を製造した。架橋前の体積平均粒子径は 195 nm で分散性が悪く、得られた水性顔料分散体の pH は 8.8、体積平均粒子径は 482 nm で凝集した。

【0155】<実施例 4>自己架橋性官能基と酸性基を有する樹脂 (5) の場合

①架橋条件である中和率の測定 (中和塩基は、トリエタノールアミン)

樹脂溶液 (5) 20 部 (固形分で 10 部) と、下記表 5 に示した部数のトリエタノールアミンとを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で 200 部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120℃で 4 時間架橋反応をさせて、架橋物の析出状態を観察した。結果を表 5 に示す。

【0156】

【表 5】



表 5

トリエチルアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
2. 1 3	8 0	溶解	溶解
1. 8 6	7 0	溶解	析出
1. 5 9	6 0	析出	析出

上記の結果から中和率は70%前後に最適値があることが判明した。このため中和率を70%とした。

#### 【0157】②水性顔料分散体の製造

樹脂溶液(5)20部(固形分で10部)、トリエチルアミン1.86部及びイオン交換水58.14部を混合し、中和率70%の樹脂水溶液を調製した。この樹脂水溶液中に「シムラー・ファースト・イエロー(Symler Fast Yellow)4192(大日本インキ化学工業社製のベンツイミダゾロン顔料)20部を加え、顔料スラリーを調製した。

【0158】この顔料スラリーを用いた以外は実施例3と同様にして、水性分散体(顔料スラリー分散液)を得た。分散後の体積平均粒子径は127nmであった。

【0159】分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度が7.5%になるようイオン交換水を加えた。その分散液をオートクレーブに仕込み、温度120℃、圧力2kg/cm<sup>2</sup>で4時間架橋を行った。

【0160】架橋後、蒸留して不揮発分濃度を20%に調製し、pH8.3、体積平均粒子径118nmの水性\*

10\*顔料分散体を得た。

【0161】この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮を行うのみで製造することができ、酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。また、廃液処理の問題もなくなった。

【0162】＜実施例5＞自己架橋性官能基と酸性基を有する樹脂溶液(5)の場合

①架橋条件である中和率の測定(中和塩基は、トリエチルアミン)

20 樹脂溶液(5)20部(固形分で10部)と、下記表6に示した部数のトリエチルアミンとを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で200部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120℃で4時間架橋反応をさせて、架橋物の析出状態を観察した。結果を表6に示す。

【0163】

【表6】

表 6

トリエチルアミン (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
1. 4 4	8 0	溶解	溶解
1. 2 6	7 0	溶解	析出
1. 0 8	6 0	析出	析出

上記の結果から中和率は70%前後に最適値があることが判明した。このため中和率を70%とした。

#### 【0164】②水性顔料分散体の製造

樹脂溶液(5)20部(固形分で10部)、トリエチルアミン1.26部及びイオン交換水58.74部を混合し、中和率70%の樹脂水溶液を調製した。この樹脂水溶液中に「シムラー・ファースト・イエロー(Symler Fast Yellow)8GF(大日本インキ化学工業社製のジスアゾイエロー顔料)20部を加え、顔料スラリーを調製した。

【0165】この顔料スラリーをダイノミルKDL型を用いて体積平均粒子径が200nm以下まで分散させて水性分散体(顔料スラリー分散液)を得た。分散条件

は、ベッセル容量;0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率80%で使用し、周速;14m/s、分散液温度;30℃以下、分散物のベッセル内の滞留時間;分散物150g/hrである。分散後の体積平均粒子径は175nmであった。

【0166】分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度が7.5%になるようイオン交換水を加えた。その分散液をオートクレーブに仕込み、温度120℃、圧力2kg/cm<sup>2</sup>で4時間架橋を行った。

【0167】架橋後、蒸留して不揮発分濃度を20%に調製し、pH8.3、体積平均粒子径173nmの水性顔料分散体を得た。

50 【0168】この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮

を行うのみで製造することができ、酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。また、廃液処理の問題もなくなった。

【0169】＜実施例6＞自己架橋性官能基と酸性基を有する樹脂（4）の場合

①架橋条件である中和率の測定（中和塩基は、ジメチルアミノエタノール）

\*  
表7

ジメチルアミノエタノール (部)	中和率 (%)	架橋前溶解性	架橋後溶解性
0.78	70	溶解	溶解
0.67	60	溶解	析出
0.56	50	析出	析出

上記の結果から中和率は60%前後に最適値があることが判明した。このため中和率を60%とした。

【0171】②水性顔料分散体の製造

樹脂溶液（4）20部（固形分で10部）、ジメチルアミノエタノール0.67部及びイオン交換水59.33部を混合し、中和率60%の樹脂水溶液を調製した。この樹脂水溶液中に「ファストゲン・スーパー・マルーン（Fastogen Super Maroon）PSK」（大日本インキ化学工業株式会社製のペリレン顔料）20部を加え、顔料スラリーを調製した。

【0172】この顔料スラリーをダイノミルKDL型を用いて体積平均粒子径が200nm以下まで分散させて水性分散体（顔料スラリー分散液）を得た。分散条件は、ベッセル容量；0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率80%で使用し、周速；14m/s、分散液温度；30℃以下、分散物のベッセル内の滞留時間；分散物150g/hrである。架橋前の体積平均粒子径は89nmであった。

【0173】分散後、顔料スラリー分散液の不揮発分濃度が7.5%になるようイオン交換水を加えた。その分散液をオートクレーブに仕込み、温度120℃、圧力2kg/cm<sup>2</sup>で4時間架橋を行った。

【0174】架橋後、蒸留して不揮発分濃度を20%に調製し、pH8.2、体積平均粒子径93nmの水性顔料分散体を得た。

【0175】この水性顔料分散体は、架橋後、蒸留濃縮

\*樹脂溶液（4）20部（固形分で10部）と、下記表7に示した部数のジメチルアミノエタノールとを混合し、攪拌しながらイオン交換水を添加し、全体で200部とした後、オートクレーブ中に仕込み、120℃で4時間架橋反応させて、架橋物の析出状態を観察した。結果を表7に示す。

【0170】

【表7】

20 を行うのみで製造することができ、酸析法に比べ、酸析、濾過、洗浄を行う工程、さらに再分散という工程を省略でき、エネルギーと手間を省力化できた。また、廃液処理の問題もなくなった。

【0176】以下の表8に、実施例1～6および比較例1～4で得られた水性顔料分散体の性状をまとめて示す。

【0177】尚、表8中の顔料の欄においてTGRは「ファストゲン・ブルー・（FastogenBlue）TGR」、カーボンブラックはカーボンブラック#960、RTSは「ファストゲン・スーパー・マゼンタ（Fastogen Super Magenta）RTS」、4192は「シムラー・ファースト・イエロー（Symler Fast Yellow）4192」、8GFは「シムラー・ファースト・イエロー（Symler Fast Yellow）8GF」、PSKは「ファストゲン・スーパー・マルーン（Fastogen Super Maroon）PSK」を示し、樹脂溶液の種類欄において1、2、3、4、5はそれぞれ合成例1～5で得られた樹脂溶液（1）、（2）、（3）、（4）、（5）、MX-035はニカラックMX-035を示し、塩基／中和率の欄においてTEAはトリエチルアミン、TEOHAはトリエタノールアミン、DMAEはジメチルアミノエタノールを示す。

【0178】

【表8】

40

表 8

	顔料	樹脂溶液 の種類	塩基/ 中和率 (%)	架橋前 スラリーの 不揮発分 (%)	体積平均粒子径 (nm)	
					分散後	分散体
実施例 1	TGR	1/MX-035	NaOH/60	7.5	148	146
比較例 1	TGR	1/MX-035	NaOH/60	7.5	146	155
比較例 2	TGR	1/MX-035	NaOH/40	7.5	190	520
実施例 2	カーボン	2/3	TEA/70	7.5	107	98
比較例 3	カーボン	2/3	TEA/70	7.5	108	103
実施例 3	RTS	4	TEOHA/90	7.5	165	161
比較例 4	RTS	4	TEOHA/60	7.5	195	482
実施例 4	4192	5	TEOHA/70	7.5	127	118
実施例 5	8GF	5	TEA/70	7.5	175	173
実施例 6	PSK	4	DMAE/60	7.5	89	93

【0179】＜参考例 1＞（市販樹脂を用いたシアンの水性顔料分散体の製造）

水性顔料分散用樹脂としてハイロス X-205L（星光化学社製のスチレン-マレイン酸樹脂、不揮発分 25%）40 部、イオン交換水 40 部及び「ファストゲン・ブルー・（Fastogen Blue）TGR」20 部を混合し、顔料スラリーを調製した。

【0180】この顔料スラリーをダイノミル KDL 型を用いて分散し、水性顔料分散体を製造した。分散条件は、ベッセル容量；0.6L、0.5mmφのジルコニアビーズを充填率 80%で使用し、周速；14m/s、分散液温度；40℃以下、分散物のベッセル内の滞留時間；分散物 250g/hr である。

【0181】不揮発分濃度をイオン交換水を用いて 20%に調製し、pH 8.1、体積平均粒子径 171nm の水性顔料分散体を得た。

【0182】＜参考例 2＞（市販樹脂を用いたマゼンタの水性顔料分散体の製造）

「ファストゲン・ブルー・（Fastogen Blue）TGR」の代わりに、「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・（Fastogen Super Magenta）RTS」を用いた以外は参考例 1 と同様に製造してマゼンタの水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体の不揮発分は 20%、pH 8.2、体積平均粒子径 198nm であった。

H 8.2、体積平均粒子径 198nm であった。

【0183】＜参考例 3＞（市販樹脂を用いたイエローの水性顔料分散体の製造）

「ファストゲン・ブルー・（Fastogen Blue）TGR」の代わりに、「シムラー・ファースト・イエロー・（Symuler Fast Yellow）4192」を用いた以外は参考例 1 と同様に製造して、イエローの水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体の不揮発分は 20%、pH 8.2、体積平均粒子径 265nm であった。

【0184】＜参考例 4＞（市販樹脂を用いたブラックの水性顔料分散体の製造）

「ファストゲン・ブルー・（Fastogen Blue）TGR」の代わりに、カーボンブラック #960 を用いた以外は参考例 1 と同様に製造して、ブラックの水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体の不揮発分は 20%、pH 8.0、体積平均粒子径 140nm であった。

【0185】＜参考例 5＞（市販樹脂を用いたベリレンの水性顔料分散体の製造）

「ファストゲン・ブルー・（Fastogen Blue）TGR」の代わりに、「ファーストゲン・スーパー・マルーン PSK」を用いた以外は参考例 1 と同様に製造して、ベリレンの水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体の不揮発分は 20%、pH 8.3、体積平均粒子径 2

0.6 nmであった。

\* \* 【0186】

# <実施例7>

## シアンの水性記録液の調整

実施例1の水性顔料分散体	22.5部
エチレングリコール	5.0部
グリセリン	10.0部
イソプロピルアルコール	3.0部
イオン交換水	59.5部

をディスパーで混合し、イエローの水性記録液を調製した。

【0187】同様にして、マゼンタ、イエロー、ブラックの水性記録液を、それぞれ実施例3の水性顔料分散体、実施例4の水性顔料分散体、実施例2の水性顔料分散体を用いて調整した。

【0188】これらシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの記録液中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を表9に示した。

【0189】本実施例の記録液中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、さらに粒子の沈降が見られず、従来の顔料分散体に比べ、貯蔵安定性及び沈降性に非常に優れていることが明らかである。

【0190】次に、上記記録液を用いて、市販のバブルジェット方式のプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのフルカラー記録画像を、OHPシートと、コピー紙に記録した。この記録画像は、精細度や色濃度が高く、演色性や透明性に優れていた。また、OHPシートに記録した画像は、透明性に優れているためにカラフルな投影図を示していた。また、繰り返し使用しても、インクを吐出させるノズルが詰まること※30

※もなかった。

10 【0191】<比較例5>参考例1、2、3及び4の水性顔料分散体を実施例7の水性顔料分散体の代わりに用いた以外は実施例7と同様にして、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの水性記録液を調整した。

【0192】これらの記録液中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を表9に示した。本比較例の記録液中の顔料の体積平均粒子径は、ブラックの記録液以外は貯蔵後大きくなり、粒子の凝集を示し、貯蔵安定性が悪かった。

20 【0193】次に、上記記録液を用いて、市販のバブルジェットプリンターを用いて、シアンのカラー記録画像を、OHPシートと、コピー紙に記録した。この記録画像は、精細度や色濃度が低く、演色性や透明性に欠けていた。また、OHPシートに記録した画像は、不透明でカラフルな投影図を示さず、OHPシートには使用できなかった。また、繰り返し使用しているうちに、インクを吐出させるノズルが詰まり、プリンターの使用ができなくなった。

【0194】

【表9】

表9

	カラー	体積平均粒子径 (nm)	
		貯蔵前	貯蔵後
実施例7	シアン	145	149
	マゼンタ	158	165
	イエロー	119	121
	ブラック	99	96
比較例5	シアン	174	202
	マゼンタ	198	297
	イエロー	268	355 (沈降)
	ブラック	138	145

【0195】<実施例8>実施例5で得たイエローの水性顔料分散体112.5部、イオン交換水13.5部、イソプロピルアルコール4.0部及び「ジョンクリル J74」(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル

樹脂)70.0部をガラス棒で混合して、水性フレキシインキを作製した。

【0196】この水性フレキシインキを調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせ

ず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができた。

【0197】上記フレキシインキを用いて、厚さ0.05mmのアセテートフィルム上に、0.15mmの(N o. 6)パーコーダーを用いて塗布展色した。得られた展色フィルムの光沢や透明性は、下記比較例6の顔料を用いたフレキシインキを用いた場合より非常に優れていた。

\*

<比較例6>

シムラー・ファースト・イエロー 8GF	15.0部
「ジョンクリル J61」	23.0部
(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)	
イオン交換水	23.0部
イソプロピルアルコール	4.0部
3mmφガラスビーズ	120.0部

を、ポリエチレン製ビンに計り取り、ペイントコンディショナーを用いて2時間分散させた後、「ジョンクリル J74」(ジョンソンワックス社製のスチレンアクリル樹脂)70.0部及びイオン交換水65.0部を追加し、ペイントコンディショナーを用いて10分間分散させて、フレキシインキを作製した。

【0200】このフレキシインキを調製するに当たっては、ペイントコンディショナーで2時間分散させるために、分散設備が必要で、分散させるための労力やエネルギーを必要とし、製造コストがかかった。

【0201】上記フレキシインキを用いて、厚さ0.05mmのアセテートフィルム上に、0.15mmの(N ※

\*【0198】この水性フレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を表10に示した。表10に示した結果から、本発明の水性フレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、従来の分散法で得た顔料に比べ、貯蔵安定性に非常に優れていることが明らかである。

【0199】

※o. 6)パーコーダーを用いて塗布展色した。得られた展色フィルムの光沢や透明性は、実施例7のフレキシインキを用いた場合よりも劣っていた。

20 【0202】このフレキシインキの顔料の体積平均粒子径及び30日間室温で貯蔵した後の体積平均粒子径を表10に示した。表10に示した結果から、本比較例の水性フレキシインキ中の顔料の体積平均粒子径は、貯蔵後大きくなり凝集の傾向を示し、さらにニス分かれが見られ、安定性が悪かった。

【0203】

【表10】

表10

	体積平均粒子径 (nm)	
	貯蔵前	貯蔵後
実施例8	178	172
比較例6	210	245

【0204】<実施例9>「ウオーターゾール S-751」(大日本インキ化学工業株式会社製の不揮発分50%の焼き付け塗料水溶性アクリル樹脂)56部(固形分で28部)と、「サイメル 303」(三井サイアミッド社製の有効成分98%のメチルエーテル化メラミン樹脂)12.25部(固形分で12部)と、実施例6で得たペリレンの水性顔料分散体100部(固形分で20部)とを配合し、水を加えて不揮発分が24%になるように希釈して、水溶性焼き付けアクリル樹脂塗料を調製した。

【0205】この塗料を50℃で7日間恒温層で保存して長期の貯蔵安定性試験を行った。塗料中の顔料の体積

平均粒子径は、表11に示したとおり貯蔵前後で変化なく安定性に優れていた。

【0206】この塗料を、「BT-144処理鋼板」(日本パーカーライジング社製の燐酸亜鉛処理鋼板)に膜厚が20±2μmとなるように、パーコーターを用いて塗装し、10分セッティング後、150℃にて20分間焼き付けを行って、試験片を作製した。

【0207】上記試験片を用いて次のように耐水性の評価を行った。試験片を、温度50℃の水に浸漬し、96時間後にプリスターの発生具合を目視にて判定した。プリスターは、全く発生せず、非常に耐水性の優れた塗膜が得られた。このことから、この水性顔料分散体化顔料

の耐水性も優れていることが明かであった。

【0208】また、この塗料を、コロナ放電処理PETフィルムに膜厚が $10 \pm 1 \mu\text{m}$ となるように、バーコーターを用いて塗装し、10分セッティング後、 $150^\circ\text{C}$ にて20分間焼き付けを行って、試験片を作製し、塗膜の光沢をヘイズグロスメーターを用いて $60^\circ$ 光沢を測定した。光沢は、非常に高く、鮮明性に優れた塗膜が得られた。

【0209】＜比較例7＞実施例6のベリレンの水性顔料分散体の代わりに、参考例5のベリレンの水性顔料分散体を使用した以外は実施例9と同様に水性塗料を調製し、貯蔵安定性、耐水性及び光沢の評価を行った。表11に示すとおり、貯蔵後の顔料の粒径が大きくなり凝集を起し貯蔵安定性が悪かった。また、耐水性試験の結果、プリスターが発生し耐水性が悪く、塗膜の光沢も実施例9より劣っていた。

【0210】＜実施例10＞実施例6の水性顔料分散体\*

表 1 1

	水性顔料分散体	光沢 $60^\circ$	耐水性	体積平均粒子径 (nm)	
				貯蔵前	貯蔵後
実施例9	実施例6 (ベリレン)	93	◎	96	91
比較例7	参考例5 (ベリレン)	78	×	210	320
実施例10	実施例3 (マゼンタ)	90	◎	173	161
比較例8	参考例2 (マゼンタ)	82	×	189	360

【0213】評価基準

◎：全く異常なし。

○：わずかにプリスターの発生が認められた。

△：かなりのプリスターの発生が認められた。

×：試験片の全面にプリスターが発生した。

貯蔵試験条件： $50^\circ\text{C}$ の恒温層に7日間貯蔵

【0214】

※

\*の代わりに、実施例3のマゼンタの水性顔料分散体を使用した以外は実施例9と同様に水性塗料を調製し、貯蔵安定性、耐水性及び光沢の評価を行った表11に示すとおり、貯蔵前後の顔料の粒径に変化がなく貯蔵安定性に優れていた。また、耐水性試験の結果、プリスターの発生がなく耐水性に優れ、塗膜の光沢も優れていた。

【0211】＜比較例8＞実施例6の水性顔料分散体の代わりに、参考例2の水性顔料分散体を使用した以外は実施例9と同様に水性塗料を調製し、貯蔵安定性、耐水性及び光沢の評価を行った。表-5に示すとおり、貯蔵後の顔料の粒径が大きくなり凝集を起し貯蔵安定性が悪かった。また、耐水性試験の結果、プリスターが発生し耐水性が悪く、塗膜の光沢も実施例10より劣っていた。

【0212】

【表11】

※【発明の効果】本発明の製造方法によれば、酸析、再分散という工程がなくとも、顔料分散性や貯蔵安定性に優れる水性顔料分散体が容易に製造でき、製造工程が短く、エネルギーや労力が削減できるという利点がある。得られた水性顔料分散体は、水性インキ、水性記録液、水性塗料なども水性着色液に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 17/00

133/06

識別記号

F I

C 0 9 D 17/00

133/06